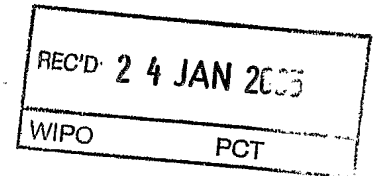


**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

22. 12. 2004

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 10 2004 006 017.7

**Anmeldetag:** 06. Februar 2004

**Anmelder/Inhaber:** Heraeus Quarzglas GmbH & Co KG,  
63450 Hanau/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von laseraktivem  
Quarzglas und Verwendung desselben

**Priorität:** 08. Dezember 2003 DE 103 57 580.4

**IPC:** C 03 B 19/06

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. Oktober 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

  
Schäfer

A 9161  
06/00  
EDV-L

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

**Patentanmeldung****Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG****Verfahren zur Herstellung von laseraktivem Quarzglas und  
Verwendung desselben**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von laseraktivem Quarzglas.

10 Laseraktives Quarzglas wird beispielsweise eingesetzt für die Herstellung von Faserverstärkern oder von Faserlasern, Kantenfilter oder Frequenzkonverter. Gepumpte Faserlaser werden unter anderem für die Materialbearbeitung und in der Medizintechnik verwendet.

15 Laseraktives Quarzglas enthält Dotierstoffe, die eine Verstärkung von Laserstrahlung im Wirtsmaterial Quarzglas bewirken. Dabei handelt es sich in der Regel um Seltenerd-Kationen (Lanthaniden), aber auch um Kationen der sogenannten Übergangsmetalle. Dabei kommt es auf eine möglichst hohe Verstärkungsleistung und eine geringe Dämpfung der zu verstärkenden Laserstrahlung an.

20 In dem Zusammenhang stellen sich grundsätzlich die Aufgaben, eine homogene Verteilung der Dotierstoffe im Quarzglas zu gewährleisten, und eine Entglasung, wie sie insbesondere bei hohen Dotierstoffkonzentrationen auftreten kann, zu vermeiden. Bei Faserlasern für den Hochleistungsbereich, die beispielsweise unter der Bezeichnung „large mode area fiber laser“ bekannt sind, liegt ein besonderes Augenmerk auch darauf, ein möglichst großes laseraktives Volumen bereit  
25 stellen zu können.

Optische Fasern werden in der Regel aus Vorformen gezogen, welche einen Kernbereich aufweisen, der aus dem laseraktiven Material besteht, und der von einem Mantelglasbereich umhüllt ist. Da die Fasern eine ausreichend niedrige Dämpfung aufweisen müssen, werden für die Herstellung der Vorformen in aller  
30 Regel CVD-Verfahren oder Sol-Gel-Verfahren eingesetzt, welche eine hohe Rein-

heit gewährleisten. Gegenwärtig werden Hochleistungs-Laserfasern aus Quarzglasbasis überwiegend nach dem sogenannten MCVD-Verfahren (Modified Chemical Vapor Deposition) hergestellt. Dieses Verfahren ist jedoch langwierig und kostenaufwändig und es stößt hinsichtlich der realisierbaren Faserabmessungen mittlerweile an Grenzen. Daneben lassen sich viele wichtige Dotierungen durch Direktabscheidung nicht herstellen, wobei man dieses Problem durch eine anschließende Lösungsdotierung zu lösen versucht, die aber einerseits einen zusätzlichen Prozeßschritt darstellt, und die andererseits zu Defiziten in der Materialcharakteristik führt (im wesentlichen Dotierstoffgradienten), die auf physikalischen Beschränkungen bei Diffusionsvorgängen beruhen.

Herstellungsverfahren basierend auf dem Sol-Gel-Prozess benötigen teilweise lange Prozesszeiten und führen häufig nicht zu den erforderlichen Materialqualitäten.

Mittels Schmelzverfahren ist die erforderliche hohe Reinheit nicht zu erreichen.

Es ist daher Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von laseraktivem Quarzglas hoher Qualität anzugeben, das wirtschaftlich ist, und das es ermöglicht, ein laseraktives Volumen aus dotiertem Quarzglas in nahezu beliebiger Form und Abmessung bereit zu stellen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gelöst, dass die folgenden Verfahrensschritte aufweist:

- a) Bereitstellen einer thixotropen Dispersion mit einem Feststoffgehalt von mindestens 40 Gew.-%, die  $\text{SiO}_2$ -Nanopulver sowie Dotierstoffe in einer Flüssigkeit enthält,
- b) Granulation durch Bewegen der Dispersion unter Entzug von Feuchtigkeit bis zur Bildung eines dotierten  $\text{SiO}_2$ -Granulats aus sphärischen, porösen Granulatkörnern mit einem Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 45 Gew.-% und mit einer Dichte von mindestens  $0,75 \text{ g/cm}^3$ ,

- c) Trocknen und Reinigen des  $\text{SiO}_2$ -Granulats durch Aufheizen auf eine Temperatur von mindestens  $1000^\circ\text{C}$  unter Bildung einer dotierten, porösen  $\text{SiO}_2$ -Körnung mit einem OH-Gehalt von weniger als 10 ppm; und
- d) Sintern oder Erschmelzen der dotierten  $\text{SiO}_2$ -Körnung unter Bildung des Rohlings aus dotiertem Quarzglas.

Die Herstellung des Rohlings für ein Bauteil aus laseraktivem Quarzglas erfolgt erfindungsgemäß weder über ein CVD- noch ein Schmelz oder Sol-Gel-Verfahren, sondern über eine spezielle „Pulver-Route“, nämlich unter Einsatz eines hochreinen, homogen dotierten  $\text{SiO}_2$ -Granulats. Es hat sich gezeigt, dass über diese „Granulat-Pulver-Route“ einerseits die Anforderungen hinsichtlich der Reinheit der Ausgangsmaterialien erfüllbar sind, und dass andererseits die erforderliche homogene Verteilung des Dotierstoffes oder der Dotierstoffe in dem Quarzglas gewährleistet werden kann.

Ferner zeigte sich überraschenderweise, dass die nach der Granulat-Pulver-Route hergestellten Fasern wesentlich höhere Absorptionsraten und damit bessere Verstärkereigenschaften aufweisen, als die Fasern, die aus anderen Ausgangsmaterialien hergestellt wurden. Eine wesentliche Rolle spielt dabei anscheinend die bei der Herstellung durchlaufene „Granulat-Vorgeschichte“ oder nicht sichtbare „Kornstrukturen“ des Materials, die in dem Ausgangsmaterial prägend eingeschrieben zu sein scheinen, und die durch Streueffekte zu einer erheblich höheren Effizienz der Verstärkung führen (dies ist in sogenannten „Faserlaser-slope-Tests“ nachweisbar).

Erfindungsgemäß wird zunächst ein  $\text{SiO}_2$ -Granulat hergestellt, das mit dem Dotierstoff homogen dotiert ist. In der DE 197 29 505 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines undotierten  $\text{SiO}_2$ -Granulats beschrieben, das grundsätzlich auch für die Herstellung von dotiertem Granulat geeignet ist. Eine wesentliche Modifizierung des bekannten Verfahrens zur Granulatherstellung besteht darin, dass die Dispersion mindestens einen Teil der erforderlichen Dotierstoffe enthält. Bei dem Dotierstoff, welcher die Laseraktivität des Quarzglases bewirkt, handelt es sich um ein Kation oder mehrere Kationen der Seltenerd- und der Übergangsmetalle. Außerdem sind weitere Dotierstoffe zur Einstellung der Viskosität und des Bre-

chungsindex des Quarzglases vorgesehen, wofür in erster Linie eine oder mehrere Komponenten aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Phosphor und Bor eingesetzt werden.

5 Das für die Herstellung der Dispersion eingesetzte  $\text{SiO}_2$ -Pulver liegt als sogenanntes Nano-Pulver vor. Dabei handelt es sich um Pulverteilchen mit einer Teilchengröße unterhalb von 100 nm, welche zum Beispiel durch Pyrolyse von  $\text{SiO}_2$ -Ausgangsverbindungen, durch Fällungsreaktionen oder durch Aufmahlen verglasteter  $\text{SiO}_2$ -Körnung erhalten werden können. Dieses feindisperse Nanopulver ermöglicht die erforderliche homogen Verteilung der Dotierstoffe in dem Quarzglas.

10 Erfindungsgemäß werden die Dotierstoffe in der Dispersion homogen verteilt. Die Dotierstoffe liegen ebenfalls als feinteiliges Pulver oder in Form einer Flüssigkeit vor.

Im Hinblick auf eine wirtschaftliche Verfahrensweise und einen möglichst hohen Feststoffgehalt des  $\text{SiO}_2$ -Granulats liegt der anfängliche Feststoffgehalt der Dispersion bei mindestens 40 Gew.-%.

Der pH-Wert der Dispersion wird im Bereich pH 0 bis 7 eingestellt, bevorzugt liegt der pH-Wert zwischen 1 und 5.

Die Granulation wird dadurch bewirkt, dass der Dispersion unter fortwährender Bewegung so lange Feuchtigkeit entzogen wird, bis sie eine krümelige noch poröse Masse – ein Granulat – bildet. Die Bewegung erfolgt im Allgemeinen durch Rühren, wie dies in der DE 197 29 505 A1 beschrieben ist. Wichtig ist, dass die Dispersion erst dann in eine krümelige Masse zerfällt, wenn sie einen hohen Feststoffgehalt aufweist. Die flüssige Phase der Dispersion soll daher möglichst lange aufrechterhalten werden, was bei einer thixotropen Dispersion durch eine Bewegung unter hohem Energieeintrag gewährleistet werden kann. Ein hierfür geeignetes Granulationsverfahren ist die Rollgranulation in einem Granulierteller. Aber auch andere Granulationstechniken wie Sprühgranulation, Zentrifugalzerstäubung oder Wirbelschichtgranulation lassen sich zur Granulatherstellung vorteilhaft einsetzen. Andere Granulativverfahren unter Einsatz einer Granuliermühle, durch

30 Kompaktierung, Walzenpressen, Brikettierung oder Extrudierung sind jedoch

ebenfalls nicht ausgeschlossen und können die Herstellung maßgeschneiderter dotierter Quarzglas – Bauteile unterstützen.

- Wesentlich ist, dass das erhaltene  $\text{SiO}_2$ -Granulat aus porösen  $\text{SiO}_2$ -Granulat-körnern besteht, die eine sphärische Form haben, und deren Feuchtigkeitsgehalt
- 5 weniger als 35 Gew.-% und deren Dichte mindestens  $0,75 \text{ g/cm}^3$  beträgt. Erst durch die hohe Dichte des  $\text{SiO}_2$ -Granulats und den hohen Feststoffgehalt kann eine geringe Schrumpfung und ein blasenfreies Einschmelzen bzw. Sintern gewährleistet werden.

- Das so erhaltene, poröse Granulat wird in einem weiteren Verfahrensschritt getrocknet und gereinigt, in dem es auf eine Temperatur von mindestens  $1000^\circ\text{C}$
- 10 unter Bildung einer porösen  $\text{SiO}_2$ -Körnung aufgeheizt wird. Hierbei kommt es zu einer thermischen Verfestigung des Granulats unter Beibehaltung der Porosität.

- Im Hinblick auf eine Blasenbildung beim anschließenden Verglasen und einer Beeinträchtigung der optischen Eigenschaften des Quarzglases durch Absorption ist
- 15 es wichtig, dass die  $\text{SiO}_2$ -Körnung einen OH-Gehalt von weniger als 10 Gew.-ppm aufweist. Wegen seiner Rest - Porosität kann das  $\text{SiO}_2$ -Granulat vor, während und nach dem Verfahrensschritt c), dem Trocknen und Reinigen, zusätzlich mit Dotierstoffen versehen werden. Diese Dotierung kann über die Gasphase oder über die Flüssigphase erfolgen.

- Wesentlich ist, dass die Dotierstoffe in der  $\text{SiO}_2$ -Körnung homogen verteilt vorliegen und darin fest gebunden sind. Hierzu ist es in der Regel erforderlich, solche
- 20 Dotierstoffe, die bei hoher Temperatur flüchtige Verbindungen bilden, können, in feste Oxide zu überführen, was bevorzugt im Verlauf der Verfahrensschritte a) bis c) geschieht.

- Die so erhaltene  $\text{SiO}_2$ -Körnung ist homogen mit dem laseraktiven Dotierstoff dotiert und wird anschließend unter Bildung des Quarzglas-Rohlings gesintert bzw. erschmolzen. Es hat sich gezeigt, dass es gelingt, ein blasenfreies, homogen dotiertes Quarzglas zu erhalten, wenn das eingesetzte  $\text{SiO}_2$ -Granulat (und damit
- 25 auch die daraus erhaltene  $\text{SiO}_2$ -Körnung) eine hohe Dichte und gleichzeitig einen
- 30 geringen OH-Gehalt aufweist.

Das erfindungsgemäße Verfahren stellt ein flexibles und wirtschaftliches Herstellungsverfahren dar, das aufgrund der "Granulat-Pulver-Route" modular anhand der Verfahrensschritte a) bis d) eine maßgeschneiderte Produkt-Prozessierung gewährleistet, wobei unterschiedlichste Dotierstoffkonzentrationen erhalten werden können.

Im Hinblick auf eine hohe Dichte des  $\text{SiO}_2$ -Granulats und einer damit einhergehenden homogenen Dotierstoffverteilung und einer geringen Blasendichte des herzustellenden Quarzglas wird eine Verfahrensweise bevorzugt, bei der in der Dispersion ein anfänglicher Feststoffgehalt von mindestens 50 % eingestellt wird.

10 Für eine geringe Blasendichte ist es auch vorteilhaft, wenn das nach Verfahrensschritt b) erhaltene  $\text{SiO}_2$ -Granulat einen Feuchtigkeitsgehalt von maximal 35 Gew.-% aufweist.

Dabei hat es sich auch als günstig erwiesen, wenn das nach Verfahrensschritt b) erhaltene  $\text{SiO}_2$ -Granulat eine BET-Oberfläche im Bereich zwischen 40  $\text{m}^2/\text{g}$  bis 15 70  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweist. Vorzugsweise liegt die BET-Oberfläche nach Verfahrensschritt b) bei dem  $\text{SiO}_2$ -Granulat bei mindestens 50  $\text{m}^2/\text{g}$ . Hierdurch wird beim Sintern bzw. Schmelzen des  $\text{SiO}_2$ -Granulats eine geringe Blasenbildung erreicht.

In dem Zusammenhang ist es auch vorteilhaft, wenn das nach Verfahrensschritt b) erhaltene  $\text{SiO}_2$ -Granulat eine Dichte von mindestens 0,95  $\text{g}/\text{cm}^3$  aufweist.

20 Im Hinblick auf ein günstiges Sinter- bzw. Schmelzverfahren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die sphärischen, porösen Granulatkörner eine Korngröße von weniger als 500  $\mu\text{m}$  aufweisen.

Ein besonders effektives und rasches Trocknen der porösen  $\text{SiO}_2$ -Granulatkörner wird erreicht, wenn das  $\text{SiO}_2$ -Granulat in chlorhaltiger Atmosphäre getrocknet und 25 gereinigt wird. Dabei hat es sich besonders bewährt, wenn das  $\text{SiO}_2$ -Granulat bei einer Temperatur von mindestens 950 °C getrocknet und gereinigt wird.

Vorteilhafterweise erfolgt das Trocknen und Reinigen des porösen Granulats unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre. Dadurch wird eine Fixierung solcher Dotierstoffe

bewirkt, welche beim Aufheizen auf höhere Temperaturen flüchtige Verbindungen bilden können.

- Es hat sich weiterhin als vorteilhaft erwiesen, wenn die nach Verfahrensschritt c) erhaltene poröse  $\text{SiO}_2$ -Körnung einen OH-Gehalt von weniger als 1 Gew.-ppm aufweist.
- 5

Der geringe OH-Gehalt wirkt sich vorteilhaft sowohl auf die Blasenbildung als auch auf die optische Dämpfung des Quarzglas bei den durch die OH-Absorption beeinflussten Lichtwellenlängen aus.

- Im Hinblick auf eine geringe Blasenbildung hat es sich auch als günstig erwiesen, wenn die nach Verfahrensschritt c) erhaltene poröse  $\text{SiO}_2$ -Körnung eine BET-Oberfläche von weniger als  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweist.
- 10

- Es wird eine Verfahrensweise besonders bevorzugt, bei der das Sintern oder Schmelzen der  $\text{SiO}_2$ -Körnung nach Verfahrensschritt d) ein Gasdrucksintern umfasst. Beim Gasdrucksintern wird die zu sinternde  $\text{SiO}_2$ -Körnung unter erhöhtem Druck erhitzt und dabei erschmolzen. Der Überdruck reduziert die Blasenbildung.
- 15

Besonders bewährt hat sich eine Verfahrensvariante des Gasdrucksinterns, das folgende Verfahrensschritte umfasst:

- aa) ein Aufheizen der  $\text{SiO}_2$ -Körnung auf eine Schmelztemperatur von mindestens  $1600^\circ\text{C}$  unter Anlegen und Aufrechterhalten eines Unterdruck,
- 20
- bb) ein Halten bei der Schmelztemperatur unter einem Überdruck im Bereich zwischen 5 bar und 15 bar während einer Schmelzdauer von mindestens 30 min unter Bildung des Quarzglas-Rohlings,
- cc) ein Abkühlen des Quarzglas-Rohlings.
- 25
- Mit dieser Verfahrensvariante gelingt es insbesondere auch große Formteile in optisch einwandfreier Qualität herzustellen.

Als besonders günstig hat es sich erwiesen, wenn das Abkühlen nach Verfahrensschritt cc) unter Aufrechterhaltung eines Überdrucks erfolgt. Durch das Aufrecht-

erhalten des Überdrucks während des Abkühlens wird eine Ausbildung und das Wachstum von Blasen im noch erweichten Quarzglas vermieden.

- 5 Besonders bewährt hat sich eine Verfahrensmodifikation, bei der die  $\text{SiO}_2$ -Körnung vor dem Verfahrensschritt d) thermisch verdichtet wird. Auch die Vorverdichtung der  $\text{SiO}_2$ -Körnung trägt zu einer Verminderung der Blasenbildung während der Schmelz- bzw. Sinterphase bei.

- 10 Es hat sich bewährt, wenn der Quarzglas-Rohling bei einer Temperatur von mindestens 1120 °C während einer Haltezeit von mindestens 40 h getempert wird. Hierdurch werden thermische Spannungen, welche eine Doppelbrechung bewirken, abgebaut.

- 15 Bei einer besonders bevorzugten Verfahrensvariante wird die  $\text{SiO}_2$ -Körnung nach Verfahrensschritt d) in einer Form erschmolzen. Infolge der hohen Dichte der  $\text{SiO}_2$ -Körnung und der damit einhergehenden geringen Schrumpfung des daraus gesinterten Formkörpers weist dieser im wesentlichen die durch die Form vorgegebenen Abmessungen auf. Nachbearbeitungen können somit vermieden und Materialverluste reduziert werden, was die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens weiter verbessert.

Es hat sich auch als günstig erwiesen, wenn das Sintern oder Erschmelzen nach Verfahrensschritt d) in einer reduzierend wirkenden Atmosphäre erfolgt.

- 20 Eine reduzierend wirkende Atmosphäre ergibt sich beispielsweise durch Einsatz von Tiegel- oder Ofenteilen aus Grafit oder Kohlenstoff. Durch die reduzierend wirkende Atmosphäre kann die Ausbildung von sauerstoffhaltigen Gasblasen in dem Quarzglas des  $\text{SiO}_2$ -Rohlings weiter vermindert werden.

- 25 Der  $\text{SiO}_2$ -Rohling nach Verfahrensschritt d) wird vorzugsweise dreidimensional homogenisiert. Die Homogenisierung erfolgt durch Durchmischen des  $\text{SiO}_2$ -Rohlings in mehreren Richtungen.

Dadurch wird Schlierenfreiheit und eine in drei Dimensionen homogene Verteilung der Brechzahl erreicht.

Alternativ hierzu hat es sich auch als günstig erwiesen, aus  $\text{SiO}_2$ -Körnung unterschiedlicher Brechzahl einen Schüttkörper mit einer radial inhomogenen Brechzahlverteilung auszubilden, und diesen Schüttkörper zu dem  $\text{SiO}_2$ -Rohling zu sintern oder zu erschmelzen.

- 5 Durch eine entsprechende Anordnung von  $\text{SiO}_2$ -Körnungen unterschiedlicher Brechzahl in einem Schüttkörper lassen sich beliebige Brechzahlverteilungen im gesinterten Quarzglas-Rohling realisieren. Es sind damit auch harmonische Übergänge mit angepassten mechanischen Eigenschaften, z.B. thermische Ausdehnungskoeffizienten, realisierbar
- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders geeignet zur Herstellung von  $\text{SiO}_2$ -Rohlingen, welche als Kernmaterial für Faserlaser, als optischer Filter oder als Umhüllungsrohre für Laser Verwendung finden. Derartige Umhüllungsrohre für Laser werden als Kühlrohre zur Einleitung einer Kühlflüssigkeit eingesetzt. Bei den Faserlasern handelt es sich um seitlich gepumpte bzw. um endgepumpte Faserlaser.
- 15

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

### 1. Beispiel: Yb-dotiertes Quarzglas

- 20 Es wird ein Stab mit einem Durchmesser von 6 mm aus laseraktivem Quarzglas hergestellt, das mit 0,7 mol-%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  und mit 5,0 mol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dotiert ist.

- Hierzu wird aus Wasser und aus amorphen, nanoskaligen, durch Flammenhydrolyse von  $\text{SiCl}_4$  erzeugten, pyrogenen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln, die eine spezifische Oberfläche (nach BET) von  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweisen eine wässrige Dispersion hergestellt und homogenisiert. In die homogene Dispersion werden als Ausgangskomponenten
- 25 für die Dotanden in Wasser lösliche Hydratverbindungen eingesetzt. In 1500 g Wasser werden 1000 g  $\text{SiO}_2$  und Dotanden in folgenden Mengen eingerührt:

$\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :	87g
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :	387g

Die Herstellung des Granulats erfolgt mittels eines üblichen Naßgranulativverfahrens unter Einsatz eines Eirich-Mischers. Hierzu wird der Dispersion durch Überleiten von erwärmter Luft und unter fortwährendem Rühren Feuchtigkeit entzogen, bis diese unter Bildung einer krümeligen Masse aus sphärischen, porösen, homogen dotierten  $\text{SiO}_2$ -Granulatkörnern zerfällt.

Die  $\text{SiO}_2$ -Granulatkörner zeichnen sich durch einen geringen Feuchtigkeitsgehalt von 28 Gew.-% und durch eine Dichte von  $0,75 \text{ g/cm}^3$  aus.

Sie werden anschließend durch Erhitzen in einem Durchlaufofen bei einer Temperatur von ca.  $1100^\circ\text{C}$  in chlorhaltiger Atmosphäre gereinigt und getrocknet und gleichzeitig thermisch leicht vorverdichtet. Die Reinigung mittels Chlor ist dabei besonders effektiv, da die Oberfläche der  $\text{SiO}_2$ -Partikel über die Porenkanäle für das Reinigungsgas zugänglich ist und die gasförmigen Verunreinigungen leicht entfernt werden können.

Die nach dieser Vorbehandlung erhaltene  $\text{SiO}_2$ -Körnung zeichnet sich durch einen OH-Gehalt von weniger als 1 Gew.-ppm, eine spezifische BET-Oberfläche von  $34 \text{ m}^2/\text{g}$  und durch eine Stampfdichte von  $0,95 \text{ g/cm}^3$  aus. Der mittlere Korndurchmesser liegt bei etwa  $420 \mu\text{m}$ , wobei die Fraktion mit Korngrößen oberhalb von  $500 \mu\text{m}$  vor dem Sintern entfernt wird. Der Gesamtgehalt der Verunreinigungen an Li, Na, K, Mg, Ca, Fe, Cu, und Mn beträgt weniger als 200 Gew.-ppb.

Die so hergestellte dotierte, poröse  $\text{SiO}_2$ -Körnung aus amorphen, nanoskaligen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln wird anschließend in eine Grafitform gegeben und bei einer Temperatur von  $1600^\circ\text{C}$  durch Gasdrucksintern verglast. Hierbei wird die Form zunächst unter Aufrechterhaltung eines Unterdrucks von auf die Sintertemperatur von  $1600^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Nach Erreichen der Sintertemperatur wird im Ofen ein Überdruck von 5 bar eingestellt und die Form bei dieser Temperatur ca. 30 min lang gehalten. Beim anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Überdruck bis zu einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  noch weiter aufrecht erhalten.

Das so erhaltene Yb-dotierte Quarzglasblock ist transparent und von ausgezeichneter optischer Qualität. Das Quarzglas ist als Kernglas für einen optisch gepumpten Faserlaser geeignet. Kernstäbe bis zu einem Durchmesser von 15 mm

können aus dem Blockmaterial durch Kernbohren entnommen werden. Die so erzeugten Hohlzylinder finden als laseraktive Kühlrohre bei Lasern Verwendung.

## 2. Beispiel: Nd-dotiertes Quarzglas

Es wird ein Stab mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Länge von 1 m aus  
5 laseraktivem Quarzglas hergestellt, das mit 1300 ppm  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , und 0,5 mol %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dotiert ist.

Hierzu wird aus Wasser und aus amorphen, nanoskaligen, durch eine Sol-Gel-Fällungsreaktion erzeugten  $\text{SiO}_2$ -Partikeln, die eine spezifische Oberfläche (nach BET) von  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweisen eine wässrige Dispersion mit einem anfänglichen  
10 Feststoffgehalt von 50 Gew.-% hergestellt und homogenisiert. In die homogene Dispersion werden als Ausgangskomponenten für die Dotanden in Wasser lösliche Hydratverbindungen eingesetzt. Pro kg  $\text{SiO}_2$  werden 40,0g  $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  und 2,8g  $\text{NdCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  in die Dispersion eingerührt.

Die Herstellung des Granulats erfolgt wie anhand Beispiel 1 beschrieben. Es stellen sich infolgedessen auch die gleichen Eigenschaften der so erhaltenen  $\text{SiO}_2$ -Granulatkörner ein.  
15

Das dotierte Granulat wird anschließend durch Erhitzen in einem Durchlaufofen bei einer Temperatur von ca.  $1250^\circ\text{C}$  in chlor- und sauerstoffhaltiger Atmosphäre gereinigt und getrocknet und gleichzeitig thermisch leicht vorverdichtet. Die nach  
20 dieser Vorbehandlung erhaltene  $\text{SiO}_2$ -Körnung zeichnet sich durch einen OH-Gehalt von weniger als 1 Gew.-ppm, und durch eine spezifische BET-Oberfläche von  $18 \text{ m}^2/\text{g}$  aus.

Die Kornfraktion mit Korngrößen oberhalb von  $500 \mu\text{m}$  wird entfernt, und die verbleibende Körnung wird durch kurzes Erhitzen auf eine Temperatur um  $1450^\circ\text{C}$   
25 dichtgesintert. Die auf diese Weise erhaltene dichte  $\text{SiO}_2$ -Körnung zeichnet sich durch einen OH-Gehalt von weniger als 1 Gew.-ppm aus. Der Gesamtgehalt der Verunreinigungen an Li, Na, K, Mg, Ca, Fe, Cu, und Mn beträgt weniger als 200 Gew.-ppb.

- 12 -

Die so hergestellte dotierte, poröse  $\text{SiO}_2$ -Körnung wird anschließend in eine Grafitform gegeben und bei einer Temperatur von 1600 °C durch Gasdrucksintern verglast, wie dies oben anhand Beispiel 1 beschrieben ist.

- 5 Das so erhaltene Nd-dotierte Quarzglasblock ist transparent und von ausgezeichneter optischer Qualität und ist für einen Einsatz als Kernmaterial für einen Faserlaser oder als optischer Filter geeignet. Durch Kernbohren werden aus dem Blockmaterial Rohre hergestellt, die als laseraktive Kühlrohre bei Lasern Verwendung finden.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Rohlings für ein Bauteil aus laseraktivem Quarzglas, umfassend die folgenden Verfahrensschritte:
  - a) Bereitstellen einer thixotropen Dispersion mit einem Feststoffgehalt von mindestens 40 Gew.-%, die SiO<sub>2</sub>-Nanopulver sowie Dotierstoffe in einer Flüssigkeit enthält,
  - b) Granulation durch Bewegen der Dispersion unter Entzug von Feuchtigkeit bis zur Bildung eines dotierten SiO<sub>2</sub>-Granulats aus sphärischen, porösen Granulatkörnern mit einem Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 35 Gew.-% und mit einer Dichte von mindestens 0,75 g/cm<sup>3</sup>,
  - c) Trocknen und Reinigen des SiO<sub>2</sub>-Granulats durch Aufheizen auf eine Temperatur von mindestens 1000 °C unter Bildung einer dotierten, porösen SiO<sub>2</sub>-Körnung mit einem OH-Gehalt von weniger als 10 ppm; und
  - d) Sintern oder Erschmelzen der dotierten SiO<sub>2</sub>-Körnung unter Bildung des Rohlings aus dotiertem Quarzglas.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Dispersion ein anfänglicher Feststoffgehalt der von mindestens 60 % eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das nach Verfahrensschritt b) erhaltene SiO<sub>2</sub>-Granulat einen Feuchtigkeitsgehalt von maximal 35 Gew.-% aufweist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das nach Verfahrensschritt b) erhaltene SiO<sub>2</sub>-Granulat eine BET-Oberfläche im Bereich zwischen 40 m<sup>2</sup>/g bis 70 m<sup>2</sup>/g aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das nach Verfahrensschritt b) erhaltene SiO<sub>2</sub>-Granulat eine BET-Oberfläche von mindestens 50 m<sup>2</sup>/g aufweist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das nach Verfahrensschritt b) erhaltene  $\text{SiO}_2$ -Granulat eine Dichte von mindestens  $0,95 \text{ g/cm}^3$  aufweist.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die sphärischen, porösen Granulatkörner eine Korngröße von weniger als  $500 \mu\text{m}$  aufweisen.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das  $\text{SiO}_2$ -Granulat in chlorhaltiger Atmosphäre getrocknet und gereinigt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das  $\text{SiO}_2$ -Granulat bei einer Temperatur von mindestens  $1050^\circ\text{C}$  getrocknet und gereinigt wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Trocknen und Reinigen des porösen Granulats unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre erfolgt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die nach Verfahrensschritt c) erhaltene poröse  $\text{SiO}_2$ -Körnung einen OH-Gehalt von weniger als ein Gew.-ppm aufweist.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die nach Verfahrensschritt c) erhaltene poröse  $\text{SiO}_2$ -Körnung eine BET-Oberfläche von weniger als  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweist.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Sintern oder Schmelzen der  $\text{SiO}_2$ -Körnung nach Verfahrensschritt d) ein Gasdrucksintern umfasst.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dass das Gasdrucksintern folgende Verfahrensschritte umfasst:
  - aa) ein Aufheizen der  $\text{SiO}_2$ -Körnung auf eine Schmelztemperatur von mindestens 1600 °C unter Anlegen und Aufrechterhalten eines Unterdruck,
  - bb) ein Halten bei der Schmelztemperatur unter einem Überdruck im Bereich zwischen 5 bar und 15 bar während einer Schmelzdauer von mindestens 30 min unter Bildung des Quarzglas-Rohlings,
  - cc) ein Abkühlen des Quarzglas-Rohlings.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Abkühlen nach Verfahrensschritt cc) unter Aufrechterhaltung eines Überdrucks erfolgt.
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die  $\text{SiO}_2$ -Körnung vor dem Verfahrensschritt d) thermisch verdichtet wird.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Quarzglas-Rohling bei einer Temperatur von mindestens 1120 °C während einer Haltezeit von mindestens 40 h getempert wird.
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die  $\text{SiO}_2$ -Körnung nach Verfahrensschritt d) in einer Form erschmolzen wird.
19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Sintern und Erschmelzen nach Verfahrensschritt d) in einer reduzierend wirkenden Atmosphäre erfolgt.
20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der  $\text{SiO}_2$ -Rohling nach Verfahrensschritt d) dreidimensional homogenisiert wird.

- 16 -

21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass  $\text{SiO}_2$ -Körnung unterschiedlicher Brechzahl ein Schüttkörper mit einer radial inhomogenen Brechzahlverteilung gebildet wird, und dass der Schüttkörper zu dem  $\text{SiO}_2$ -Rohling gesintert oder erschmolzen wird.
22. Verwendung eines nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 21 erhalten  $\text{SiO}_2$ -Rohlings als Kernmaterial für einen Faserlaser, als optischer Filter oder als Umhüllungsrohr für Laser.

### **Zusammenfassung**

#### **Verfahren zur Herstellung von laseraktivem Quarzglas und Verwendung desselben**

Es wird ein Verfahren angegeben, das die wirtschaftliche Herstellung eines Rohlings für ein Bauteil aus laseraktivem Quarzglas in beliebiger Form und Abmessung ermöglicht. Das Verfahren umfasst die folgenden Verfahrensschritte:

- a) Bereitstellen einer thixotropen Dispersion mit einem Feststoffgehalt von mindestens 40 Gew.-%, die  $\text{SiO}_2$ -Nanopulver sowie Dotierstoffe in einer Flüssigkeit enthält,
- b) Granulation durch Bewegen der Dispersion unter Entzug von Feuchtigkeit bis zur Bildung eines dotierten  $\text{SiO}_2$ -Granulats aus sphärischen, porösen Granulatkörnern mit einem Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 35 Gew.-% und mit einer Dichte von mindestens  $0,75 \text{ g/cm}^3$ ,
- c) Trocknen und Reinigen des  $\text{SiO}_2$ -Granulats durch Aufheizen auf eine Temperatur von mindestens  $1000^\circ\text{C}$  unter Bildung einer dotierten, porösen  $\text{SiO}_2$ -Körnung mit einem OH-Gehalt von weniger als 10 ppm; und
- d) Sintern oder Erschmelzen der dotierten  $\text{SiO}_2$ -Körnung unter Bildung des Rohlings aus dotiertem Quarzglas